

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-229167

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

G25B 1/10

G25B 9/00

G25B 11/08

(21)Application number : 10-033149

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 16.02.1998

(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI

## (54) ELECTROLYTIC HYDROGEN GENERATING DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrolytic hydrogen on-site with a simple structure at a low power consumption by separating an anode chamber having an anode capable of causing depolarization reaction by an organic material and a cathode chamber having a hydrogen generating cathode with a diaphragm and providing an electrolytic cell housing an organic fuel and an electrolyte.

SOLUTION: As the anode, a platinum-ruthenium alloy of an electrode material on a base material is preferably used. The cathode is not limited if only low in hydrogen generation over voltage. The organic fuel, preferably methanol, and an auxiliary electrolyte are supplied to the electrolytic cell structured in this way. As the auxiliary electrolyte, an inorganic acid solution is used and preferably dil. sulfuric acid. At the time of the electrolysis, methanol is decomposed on the anode to generate gaseous carbon dioxide, which is discharged to the atmosphere as it is. In the cathode, hydrogen is generated. Hydrogen is separated with the electrolyte moved to the cathode side in a gas-liquid separating structure and the separated liquid is re-adjusted with an anolyte to be returned to the anode chamber.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-229167

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 5 B 1/10

C 2 5 B 1/10

9/00

9/00

11/08

11/08

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-33149

(71) 出願人 390014579

ベルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月16日

(72) 発明者 島宗 孝之

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

ベルメレック電極株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外4名)

(54) 【発明の名称】 電解水素発生装置

(57) 【要約】

【課題】 簡単な構造を有し、有機燃料から極めて低い電力消費でオンサイトの電解水素を製造する装置を提供する。

【解決手段】 有機物によって減極反応を起こすことが出来る陽極を有する陽極室と、水素発生陰極を有する前記陰極室とが隔膜により分割され、有機質燃料と電解質の電解液を収容した電解槽と、前記陽極室への液供給機構と液・ガス排出機構又はガス排出機構と、前記陰極室に設けられた陰極液・ガス排出機構と、前記陰極液・ガス排出機構の先に設けられた気液分離機構と、陽極液及び陰極液をそれぞれ液調整槽に送る機構と、前記液調整槽で液を調整する機構と、調整された調整液を再び陽極室に送る機構とを有することを特徴とする電解水素発生装置。陽極液がメタノールに導電性の補助電解質を加えたものであること、陽極の電極物質が白金とルテニウムの合金であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物によって減極反応を起こすことが出来る陽極を有する陽極室と、水素発生陰極を有する前記陰極室とが隔膜により分割され、有機質燃料と電解質の電解液を収容した電解槽と、前記陽極室への液供給機構と液・ガス排出機構又はガス排出機構と、前記陰極室に設けられた陰極液・ガス排出機構と、前記陰極液・ガス排出機構の先に設けられた気液分離機構と、陽極液及び陰極液をそれぞれ液調整槽に送る機構と、前記液調整槽で液を調整する機構と、調整された調整液を再び陽極室に送る機構とを有することを特徴とする電解水素発生装置。

【請求項2】 陽極液がメタノールに導電性の補助電解質を加えたものであることを特徴とする請求項1の電解水素発生装置。

【請求項3】 陽極の電極物質が白金とルテニウムの合金であり、メタノールと反応してメタノールを $\text{CO}_2$ と水素イオンにする事を特徴とする請求項1及び2の電解水素発生装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低い温度と簡単な構造で省エネルギー的に電解水素を発生する電解水素発生装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 環境問題に端を発する大気汚染防止問題、更に $\text{CO}_2$ 削減問題は、運輸手段である自動車の動力を、化石燃料を燃料とする内燃機関から効率の良い電気モーターを電力で動かすいわゆる電気自動車へと変えつつある。従来からこの代表的なものは、二次電池を積みそれを燃料源とする電気自動車である。この様な電気自動車は、確かに走行中は排ガスが無く環境を汚さないという特徴を有するが、電力源は発電所電力であり、そのエネルギー効率はあまりよくないという事実と共に、二次電池の重量が極めて大きいこと、その二次電池を運ぶためにも電気自動車は多くの動力を必要とすること、また一充電での走行距離が一日の走行距離分より少ないというケースがあることにより使用上も問題であった。

【0003】 電池重量を軽減し、外部電力による充電を不要にすると共に、内燃機関の負荷によって燃費率が大幅に変化するという特性を、電池とのハイブリッド化によってうまく解決した内燃機関と二次電池のハイブリッド自動車が使われ始めるようになったが、内燃機関に対しては大幅な排ガスに関する $\text{NO}_x$ の低下と $\text{CO}_2$ 削減を達成したもの、構造が複雑であり、将来の全面的な電気化によるより高効率化に向けての中間段階と捉えられている。

【0004】 最終的なターゲットとしては、燃料電池による発電とその電力で効率の良い電気モーターを動かす、それを動力源とする電気自動車であるとされてい

る。ただ燃料電池自身はかなりの所まで改良され、後はコストダウンというところまで来ているが、燃料である水素の供給が問題となっている。すなわち、メタノールなどの燃料からリフォーマーによって水素を取り出す方法と、水素ガススタンドで、水素を補給する方法である。特に後者の場合、水素の充填はそれ自身で冷却のためある程度水素を消費してしまうので、現在のガソリンスタンドのように、外部から水素を運搬してきてスタンドに充填し、それを更に各自動車に充填していたのでは、原単位、コストの点でかなり不利になると言う問題があった。従って、この水素の問題解決が大きな宿題事項となっていた。

【0005】 当然自動車にリフォーマーを積むことは一見問題ないように見えるが、それ自身大型になってしまうこと、そこからは $\text{CO}_2$ の発生があること、また必ずしも効率がよいとは言えないこと、水素源であるメタノールや天然ガスなどの消費が、リフォーマー自身の加熱のために、また生成 $\text{CO}$ の再燃焼のために大きくなってしまい、経済性も悪くなるということが言われており、更にコールドスタートが出来ないなどの問題があった。自動車内の水素ガスの保持技術が確立されつつある現在、水素をオンサイトのスタンドで作りながら供給できれば、しかも効率的に安価に供給できればこれらの問題の一部が解決することになる。またこの場合も純度の高い電解水素であれば自動車側ではそのまま使えるので最も望ましいことになる。

【0006】 また最近では発電機の軸受け冷却用や電子材料製造などに高純度の水素が必要になっており、そこでは、現在はボンベで運ぶことが行われているが、パッチ作業となること、運搬時に危険が伴うことなどの問題点があった。そこで、そのような場所に電解水素を製造して使うように、従来法の電解水素装置を導入する動きも一部あったが、この種の装置は電解電圧が1.8Vから2.4Vとかなり高く、経済性に問題があると言う欠点があるので、経済的でありしかも水素の純度が電解水素と同等に高いものであることの要求を満たすものではなかった。

【0007】 また、極めて小さい電力で電解水素を製造するためには、電解装置自身の性能を上げる方法が行われている。これは国家プロジェクトとして、いわゆるW E - N E T や R I T E 計画に見ることが出来るが、これは固体電解質型の通常の水電解装置を使ったものであって、そこでのロスを最小にするという考えであるため、理論分解電圧である1.23V以下には出来ないと言う問題がある。この方法は、経済的に海外の水力を使って水素を製造し、それを貯蔵媒体として使い、 $\text{CO}_2$ 発生を減らすと言う計画として使われようとしているものであり、従来の電解水素発生装置より経済性は高いが、消費電力が大きいこと、またこの水素で燃料電池を動かした場合には、発生電力は消費電力の半分以下になってし

まうという問題点があった。

【0008】一方、これに対して陽極反応を理論分解電圧が酸素発生より低いハロゲン反応を利用することが提案されている。これは、米国特許第5219671号に見られるように、ハロゲン化水素を電解液として電解を行い、陽極室にハロゲンを得ると共に陰極室では水素を得る方法であるが、理論分解電圧が水の1.24Vに対して臭素酸の場合は1.04Vになり、しかも臭素発生では陽極過電圧がほとんどゼロとなるので、実質的には0.5V程度の電圧削減が可能になると言うものである。そして、生成した臭素は、天然ガスやメタノールと反応させてハロゲン酸に戻し、再び電解原料として使うようにしている。この方法は、電力削減にはよいが、構造が複雑となり、しかもその割には十分に低い電力での水素製造は行えないと言う欠点がある。また、ハロゲン酸への転換に高温を必要とするなど全体で見ると、装置的に複雑であると同時に、その運転を考えると、オンサイト型の発生装置にはなりにくいという問題点を合わせ持っていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、叙上の問題点を解決するためになされたものであり、簡単な構造を有し、極めて低い電力消費でオンサイトの電解水素を製造する装置を提供することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記的手段により前記の課題を解決した。

(1) 有機物によって減極反応を起こすことが出来る陽極を有する陽極室と、水素発生陰極を有する前記陰極室とが隔膜により分割され、有機質燃料と電解質の電解液を収容した電解槽と、前記陽極室への液供給機構と液・ガス排出機構又はガス排出機構と、前記陰極室に設けられた陰極液・ガス排出機構と、前記陰極液・ガス排出機構の先に設けられた気液分離機構と、陽極液及び陰極液をそれぞれ液調整槽に送る機構と、前記液調整槽で液を調整する機構と、調整された調整液を再び陽極室に送る機構とを有することを特徴とする電解水素発生装置。

(2) 陽極液がメタノールに導電性の補助電解質を加えたものであることを特徴とする前記(1)の電解水素発生装置。

(3) 陽極の電極物質が白金とルテニウムの合金であり、メタノールと反応してメタノールを $\text{CO}_2$ と水素イオンにする事を特徴とする前記(1)及び(2)の電解水素発生装置。

本発明は、メタノールと水を原料として極めて低い電力で電解水素を得ることが出来るオンサイトの使える電解装置である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、燃料電池反応においてメタノール/水

を燃料とした燃料電池の理論起電力は0.05Vで、水素燃料とほぼ同じであることを見いだしてなされたものである。陽極としてメタノール/水を燃料とする燃料陽極を使用し、陰極側で水素発生を行わせると、理論分解電圧が0.1V以下であること、つまり理論的には0.1V以下の電圧で電解出来ることを見い出して本発明に至ったものである。更に、燃料電池の場合は固体電解質を通してメタノール極から酸素極へのメタノールの移行が起こり、それがメタノールロスに繋がるという問題点があったが、電解反応においてはメタノールが陰極側に移行しても水素発生反応は変わらず、しかもメタノールが陰極還元されることがないことを見出し、陰極側に移行したメタノールは、そのままメタノール液調整槽に戻せばほとんど100%の効率で使えることがわかった。また、問題となる陽極副反応である $\text{CO}$ の生成については、従来の燃料電池からの反応を基本に考えると、ほとんど避けることが出来る。つまり、十分な水分が存在する場合は $\text{CO}$ の生成がほとんどなくなることを見出した。

【0012】更に、燃料電池では固体電解質として高価な陽イオン交換膜を使用することにより、100℃以下の運転を可能としていたが、ここでは電解液に補助電解質を設けることにより、固体電解質的なものを不要すると同時に電極その物を該固体電解質上に形成するのではなく、独立に電極を持ってきてそれを隔膜と組み合わせることを可能とした。しかも、補助電解質を使うので、電極と隔膜は電解電圧を最低に保つために原則として密着させるが、従来のいわゆるゼロギャップ構造のような $1.0\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力で密着させると言うような必要はなく、せいぜいゼロギャップ型イオン交換膜クロルアルカリ電解に使用する程度での圧力で十分であり、電解槽自身が簡単な構造となり、しかも大型化が容易に行えるようにすることが可能となった。

【0013】電解槽は、隔膜により陽極室と陰極室に分離された、いわゆる2室型のものを使用する。陽極室と陰極室を分離する隔膜の材質については、固体電解質的な特性を期待しないので特に指定されることはないが、陽極側にて発生する $\text{CO}_2$ ガスと陰極室側にて発生する $\text{H}_2$ ガスとが互いに混合しないことが重要であり、ガスセパレータの作用をすることが必要である。従って、望ましい隔膜としては、厚さが薄く、しかも電気抵抗が小さく、そのうえ安定性に優れた商品名ナフィオンに代表される陽イオン交換膜がある。確かにメタノールは、非イオン性であり、イオン交換膜での分離は出来ないが、陽イオン、陰イオンの分離が出来ること、固体電解質としても使用可能であることから、本目的に対しても有用であるが、高価であるので必ずしも使用する必要が無く、液が通って液中の気泡が通らなければよいこと、また電解液に対して安定であることから、ポリプロピレン製の濾布やアスベスト隔膜又は多孔性フッ素樹脂

フィルターなどが使用可能である。このような隔膜で二室に分離された電解槽の陽極側には該隔膜に密着又は間隔を置いてメタノールを酸化する陽極を設置する。

【0014】陽極の種類としては、特に指定されないが、例えばガス拡散電極に使用するE-T-E-K社製商品名ELATの様な炭素繊維織物に炭素を分散させた三次元的な広がりを持つ基材に電極物質を担持したものが使われる。また、基材が炭素ではなくてチタンスポンジを固めて板状にしたものや、フォーム状のもの、チタン繊維を焼結したような三次元的な広がりを持つ基材又は

10 エクスパンドメッシュなどが基材として使われる。なお、電解液はアルカリ性の場合には生成するCO<sub>2</sub>と反応して沈殿物を作りやすくなるので、酸性であることが望ましい。

【0015】この場合の陽極基材としては、陽分極時に安定に保持できるチタンなどのいわゆる弁金属やカーボンが望ましい。この基材の上に電極物質を形成して電極とするが、酸化触媒として最も高性能が期待できるのは白金であるが、白金はCO<sub>2</sub>生成反応では副反応として

20 わずかながら起こる可能性のあるCOに被毒され易いという特徴があるので、白金ルテニウム合金が好んで用いられる。また、十分に反応面積を取ること、他の電極物質の使用も可能であることはもちろんである。例えば、白金ルテニウム合金の代わりに作成しやすく安定な白金酸化ルテニウム、更にこれに酸化チタンや酸化タンタルなどの安定剤を加えた電極物質も使用できる。これらの電極物質の生成法に関しては、特に指定されないが、白金ルテニウム合金の場合は、所定の割合に混合した塩化白金酸、塩化ルテニウム酸又は塩化ルテニウムを

30 プチルアルコールなどに溶解した塗布液を電極基材の電極面に塗布し、水素気流中で200℃から400℃で熱分解することによって基材表面に形成することが出来る。

【0016】白金と酸化ルテニウムの複合体の場合は、基材としてチタン焼結体などの金属を用いる場合は、白金塩とルテニウム塩を含む塩酸溶液やアルコール溶液を塗布液として基材表面に塗布し、空気中で400℃から600℃で熱分解することによって得られる。更に塗布液に塩化チタンや塩化タンタル、またはプチルチタネートやプチルタンタレートを加えることによりチタンやタ

40 ンタルの酸化物を被覆に加えることが出来る。電極物質の担持量は、塗布/熱分解の回数を調節することにより調節できる。また、基材が炭素など高温の酸化雰囲気な弱い場合には、あらかじめこれらの電極物質をチタンスポンジなど、金属粉末に被覆しておき、これを炭素、フッ素樹脂などと共に基材に塗布し、フッ素樹脂の焼結温度、たとえばPTFE樹脂であれば200℃から300℃で軽く圧力をかけながらホットプレスする事によって得られる。

【0017】また、電極物質をいわゆるゾルゲル法であ

50 らはじめ水酸化物を作っておき、それを焼成する事によって得ることもできる。例えば、塩化白金酸と塩化ルテニウム酸の混合水溶液をあらかじめ用意し、それに苛性ソーダ水溶液を攪拌しながら滴下していく。pHが10から12またはそれ以上になると、黒色沈殿が出てくる。十分に沈殿が出終わったところで、しばらく時間をおき、水洗してから濾別する。このようにして水酸化物、または酸化物の水和物が出来るが、これを乾燥し、300℃から500℃で熱処理することによって、酸化ルテニウムと白金金属の混合物が得られる。白金は水酸化物または水和物で存在するが、300℃から500℃に加熱することにより、金属が安定であるので、水酸基や水が離れて金属が析出するもので、多孔質化がすすみ、活性な電極物質となる。このようにして作成した電極物質粉末をフッ素樹脂をバインダーとして電極基材に焼き付ける。焼き付ける条件は、上記に示したとおりであり、通常行われる条件である。なおこれらの粉末をプチルチタネートやプチルタンタレート、または塩化チタンや塩化タンタル溶液中に分散し、それを通常の熱分解法で焼き付けても良いことはもちろんである。

【0018】このようにして陽極を作成するが、陰極は、いわゆる活性化陰極として水素発生過電圧が低いものであれば特に指定されない。水素過電圧が小さいことは電解電圧が低く押さえられるばかりでなく、隔膜を通して入ってくるメタノールに対する影響がより小さくなることを意味するので、最も望ましい。活性化陰極としては特に指定されないが、表面積が大きく三次元的に働くようなものが望ましい。例えば、炭素粉末をフッ素樹脂をバインダーとして混練し、ホットプレスにより

シート状にしたものを基材とし、これに白金を電極物質として担持したものが使われる。このものの製法は陽極のところで述べたのと同じである。また多孔性の金属に酸化ルテニウムを担持したものも使われる。酸化ルテニウムの担持は、これも陽極で述べたような熱分解により容易に出来る。

【0019】前記した多孔性の金属としては、電解液が酸性であることが望ましいので、酸性雰囲気下でも安定な銅や銀が望ましい。ニッケルも使えるが、陰極が高い活性を有する場合は腐食のおそれがあり注意を要する。これらの金属の粉末や線の焼結体やエクスパンドメッシュを基材として、その表面に酸化ルテニウムを担持する場合には、上記の様な直接熱分解法で良いが、塗布液に塩素根が入っていると熱分解中に基材金属を腐食する場合があるので、溶媒としてはアルコールであることが望ましい。また、あらかじめ酸化ルテニウム粉末を作っておき、それを金属分散メッキの方法で基材につけることもできる。このようにして作成した陰極を陰極室に、陽極を陽極室に取り付ける。集電体としては特に指定されないが、導電性を保持すると共に耐食性であることが必要であることは言うまでもない。陽極側にはチタン多

孔体またはエクスバンドメッシュを用いる。陰極側は、ほとんど電位がかからない酸性雰囲気です十分な耐食性を有することが必要であり、そのために、チタン、銅、銀などの金属が最適である。好ましくは銀または銀をメッキしたチタン性の多孔体またはエクスバンドメッシュを使用する。

【0020】このようにして作成した電解槽に、電解液として有機質燃料、例えばメタノールと補助電解質である無機酸液を供給する。無機酸としては陽極反応を起こさず、またメタノールとも反応しない希硫酸が好ましく用いられる。用いる硫酸濃度は高いと電気伝導度も大きくなり電解での抵抗が減るが、腐食性が大きくなるので、通常は50g/リットルから300g/リットル程度の希硫酸液を用いる。本発明では、電解液に有機質燃料と電解質を用いるが、この「有機質燃料」というのは、燃料電池においてそのいわゆる燃料として働くことができる「有機質物」をいうものであって、具体的にはメタノール、エタノール等のアルコールが好ましい。メタノールの量は、特に指定されないが、多すぎると液の電気伝導度が悪くなり、また、少ないと高電流密度におけるメタノールの酸化反応の効率が悪くなると共に見かけ上の過電圧も上昇するので、電解にかかる電圧が上昇してしまうという問題がある。このため、メタノールの割合は、陽極供給液全体に対して5%から50%程度であることが好ましく、特に10%から30%が好ましい範囲である。この電解液を陽極室から供給する。

【0021】陰極室側には電気伝導性を保持し電解が進められるように補助電解質である希硫酸液を入れておいても良いし、また陽極液と同じメタノールを含む電解液を入れておいても良い。また陰極を隔膜に密着させている場合は隔膜を通して少なくとも陰極表面には陽極室からの電解液が到達してくるので、陰極側には液を入れなくても電解は進められる。このようにして電解液を入れ電解を行うが、電解を行った場合電解液は隔膜を通して陰極側にも移動すると同時に、陽極ではメタノールが分解されてCO<sub>2</sub>が生成する。これは大気中に放出しても良いが、ほぼ純粋なCO<sub>2</sub>ガスはその気泡が大きいので、特に気液分離機構を設けなくて良いが、設けても良いことは当然である。電解により陰極側には水素が発生するが、これは陰極側に移行した電解液と共に気液分離機構に送り水素ガスを分離した後、分離後の液は調整槽に送り、陽極液と共に液の再調整を行って陽極室に戻すようにする。

【0022】なお、電解槽からの陽極液、陰極液を共に液調整槽に送るようになるのも良いが、陽極液の液レベルを陰極側よりわずかに高くして圧力をかけ、陽極液を全て陰極側に移動し、陰極液を気液分離機構を通して、液調整槽に戻して調整後、陽極室へ送るようにした一つのループを組むことも可能である。これにより配管を単純化することが出来る。当然のことながら、これらの電

解槽は単独で設けることもできるが、複数枚重ねていわゆる複極式電解槽として運転することもできるが、この場合は電解電圧が極めて低いので、液のつながりがあると漏洩電流が起りやすいので、漏洩電流が起らないように十分に配慮する必要がある。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されないことは言うまでもない。

#### 10 【0024】実施例1

隔膜としてDupont社製ナフィオン117を用いる。また、陽極としては、太さ0.1mmのチタン線を編んで作った粗みメッシュを基材とし、その表面にカーボンブラックをPTFE樹脂をバインダーとして焼き付けた厚さ約0.3mmの多孔体を心材として、そのイオン交換膜側表面から塩化ルテニウム酸と塩化白金酸の混合ブチルアルコール溶液を塗布し、水素気流中で300℃で熱分解を行い白金・ルテニウムの合金電極物質相を形成した。なお、白金とルテニウムの混合比は1:1であり、塗布、熱分解の操作は5回繰り返して合量で10g/m<sup>2</sup>となるようにした。陰極は、炭素とPTFE樹脂の混練物をシート状に引き延ばしたものの表面に、陽極と同様にして白金のみからなる電極物質層を形成した。この様にして作った陽極と陰極を、隔膜であるイオン交換膜に密着させるように電解槽に設置した。

【0025】なお、集電体としては、陽極側は酸化イリジウムを熱分解法により表面に形成したチタンのエクスバンドメッシュを、また陰極側は銀を表面にメッキしたチタンのエクスバンドメッシュを使用した。この電解槽全体を赤外線ランプで加温した温度80℃の恒温槽に入れた。電解槽はアクリル樹脂で作成した。この電解槽の陽極側には、液の入口とこれより若干高い液・ガス出口を設けた。また、陰極室側には液入口は設けず、気液分離用の簡単な機構を設けた気液の出口を設けた。この気液分離機構はミストキャッチャーを兼ねたものである。気液分離機構で分離した陰極液は、液調整槽に戻すようにした。また陽極液は、液調整槽との間を循環するようにした。

【0026】150g/リットルの硫酸水溶液に体積でその40%のメタノールを加えて、陽極液として循環させた。これにより電解を行った。電流密度は1A/dm<sup>2</sup>となるようにした。これにより電解電圧は0.25Vで陰極側から水素ガスが電流効率97%で採取された。陽極側からは、ほぼ理論通りのCO<sub>2</sub>が得られた。なお陰極液として、ほとんど陽極液と同じ組成の硫酸、メタノール混合液ができたので調整槽に戻すようにした。この様にして電解することにより、電圧がわずか0.25Vで電解水素を得ることが出来た。なお、電流密度を4A/dm<sup>2</sup>まで上げたが、電解電圧が0.34Vまで上昇するものの、十分に低い電圧で電解出来た。なお消

費したメタノールの量は理論値に対して15%増し程度であり、効率的な水素への変換が出来ることがわかった。

#### 【0027】実施例2

実施例1と同様の電解槽を使用し、隔膜としてプロピレン製の濾布を使用した。陽極としては、直径0.1mmのチタン線を焼結して板状にしたものを用いた。この物の気孔率は、部分によって異なるが、平均で85%であり、75%から90%の間であった。これをアルゴン90%酸素10%の酸化性気流中、600℃で30分間加熱してチタン表面を酸化した後、塩化白金酸と塩化ルテニウム酸を溶解したブチルアルコール溶液を塗布液としてチタンの焼結体に塗布し、乾燥後温度450℃のマッフル炉で15分焼成した。塗布、焼成を10回繰り返して白金、酸化ルテニウムがそれぞれ金属分として5g/m<sup>2</sup>の電極物質からなる被覆が得られた。これを陽極として用いた。

【0028】陰極としては、陽極と同じチタンの焼結板を用い、それに銀めっきを施した。更に塩化ルテニウム酸水溶液を苛性ソーダで中和し、沈殿物としてできた水酸化ルテニウムを濾別し、十分に純水で洗浄してソーダ分を除去した後、マッフル炉で500℃で30分焼成して酸化ルテニウムとし、それを乳鉢で1μm以下の粉末となるように粉碎した後、銀めっき液中に分散したメッキ液を作り、このメッキ液を用いて、いわゆる分散めっき法で前記の銀めっきを施した基体にめっきによって酸化ルテニウムを電極物質として担持した。これらの陽極及び陰極を隔膜に密着するように電解槽に設置した。なお、集電体は実施例1と同じものを使用した。

【0029】この電解槽の陽極室に実施例1と同じ電解液を供給した。なお、今度は陽極液の循環は行わない

で、陽極液レベルを陰極液より5cm高くすることにより、その圧力で電解液を陰極室側に流すようにした。陰極室では生成ガスと共に液を取り出し、ミストキャッチャーを兼ねた気液分離槽で発生水素を分離すると共に、電解液は調整槽に送って液調整後に、陽極室に送り込むようにした。なお、陽極室には発生炭酸ガスのみを取り除くための、ミストキャッチャーを設けた排気口を作った。この装置を使って温度90℃で電解を行ったところ、電流密度1A/dm<sup>2</sup>の時に電解電圧は0.24Vであった。電流密度を4A/dm<sup>2</sup>まで上げて電解電圧は0.26Vまでしか上がらず、安定で経済的な電解が出来るようになった。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明により以下の効果が得られた。

- (1) 実質的にメタノールを原料として、水素への転換が良好な効率で行うことができる。
- (2) 電解における電解電圧が低いので、少ない少ない電力で水素を得ることができる。
- (3) 得られる水素は、電解水素であるため、不純分が極めて少なく、エレクトロニクス分野への使用が可能である。
- (4) 簡単な構造の電解槽で水素が得られるので、必要な場所で必要量の水素を得ることができる。
- (5) また燃料電池用燃料としての活用が期待できる。
- (6) 補助電解質を入れているので、隔膜が必ずしもイオン交換膜でなくても良く、高価なイオン交換膜の使用を避けることが可能となる。
- (7) 補助電解質を入れているので、完全なゼロギャップやいわゆるSPE型と異なり、大きな圧力でイオン交換膜又は隔膜を電極で押さえる必要が無くなり、電解槽の構造が簡単となった。